

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09086915
PUBLICATION DATE : 31-03-97

APPLICATION DATE : 25-09-95
APPLICATION NUMBER : 07245857

APPLICANT : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL;

INVENTOR : USHIJIMA YOJI;

INT.CL. : C01B 31/30 C23C 4/04 C23C 30/00

TITLE : PRODUCTION OF IRON-CARBON COMPLEX FERROMAGNETIC FINE PARTICLE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently produce ferromagnetic iron fine particle (iron-carbon complex ferromagnetic fine particle) whose surface is coated with a carbonaceous material by a simple operation.

SOLUTION: A mixture of an organic substance, preferably an organic low- molecular weight compound and an iron carbonyl compound is thermally decomposed preferably under reduced pressure or in the presence of an inert gas at 500-2,000°C to produce iron-carbon complex ferromagnetic fine particle.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-86915

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/30			C 0 1 B 31/30	
C 2 3 C 4/04			C 2 3 C 4/04	
30/00			30/00	C

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-245357	(71) 出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月25日	(72) 発明者	村田 和久 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		(72) 発明者	牛島 存史 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		(74) 指定代理人	工業技術院物質工学工業技術研究所長

(54) 【発明の名称】 鉄-炭素複合強磁性微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 炭素質によって表面が被覆された強磁性鉄微粒子（鉄-炭素複合強磁性微粒子）を、簡便な操作で効率よく製造する方法を提供すること。

【解決手段】 有機物、好ましくは有機低分子化合物と鉄カルボニル化合物との混合物を、好ましくは減圧下又は不活性ガス存在下において、500～2000℃の温度で熱分解処理することにより、鉄-炭素複合強磁性微粒子を製造する。

(2)

特開平9-86915

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機物と鉄カルボニル化合物との混合物を熱分解処理することを特徴とする鉄-炭素複合強磁性微粒子の製造方法。

【請求項2】 有機物が有機低分子化合物である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 有機物と鉄カルボニル化合物との混合物が、有機物の炭素/鉄モル比0.01~1.0のものである請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 熱分解処理を、減圧下又は不活性ガス存在下に500~2000℃の範囲の温度において行う請求項1、2又は3記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鉄-炭素複合強磁性微粒子の新規な製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、耐酸化性に優れた強磁性鉄微粒子として各種用途に有用であるのみならず、導電性材料、触媒材料、磁性流体や電気粘性流体の材料などとしても応用が期待できる炭素質によって表面が被覆されて成る強磁性鉄微粒子を、簡便な操作で効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】炭素質によって表面が被覆された強磁性鉄微粒子（鉄-炭素複合強磁性微粒子）は、耐酸化性に優れた強磁性鉄微粒子として各種用途に有用であるのみならず、例えば導電性材料、触媒材料、磁性流体や電気粘性流体の材料などとしても、その応用が期待されている。

【0003】従来、鉄-炭素複合材料の製造方法としては、鉄を含有する金属錯体を原料とする方法、例えば（1）フェロセニル残基を有するポリマーを不活性ガス雰囲気下又は真空中にて熱分解する方法、（2）ピッチなどの炭素源とフェロセン誘導体や鉄を中心金属とする配位化合物との混合物を、不活性ガス雰囲気下において熱分解する方法、（3）フェロセン誘導体を直接熱分解する方法などが知られている。

【0004】前記（1）の方法としては、例えば（イ）アルゴン気流中において、フェロセン-メチルエチルケトンのコポリマーを約500℃で、あるいはポリ（β-フェロセニルクロロアクリレン）を約400℃で熱分解する方法（「Dokl. Akad. Nauk SSSR」第194巻、第843ページ（1970年））、

（ロ）アセチルフェロセンとフルフラールとを硫酸触媒の存在下に重合させて得られたポリマーを、真空中において、350~400℃で加熱する方法（「ネイチャー（Nature）」第267巻、第823ページ（1977年））、（ハ）1-フェロセニルエタノール・ホルムアルデヒド・フェノールのコポリマーを、真空中において、350~400℃で熱分解する方法（「Bu

1. Chem. Soc. Jpn.」第50巻、第1157~1160ページ（1977年））などが報告されている。これらの方法で得られた鉄-炭素複合材料は、鉄、酸化鉄あるいは鉄イオンの微粒子がカーボンマトリックス中に高分散したものである。しかしながら、これらの方法においては、熱分解処理する前に、固定化や重合といった煩雑な処理が必要であるため、簡便な製造方法とはいえない。また、熱分解処理温度が比較的低いため、原料中に含まれる酸素が酸化鉄を形成し、その結果、複合材料中の金属鉄の含有量が低くなるのを免れないという問題がある。

【0005】また、前記（2）の方法としては、（イ）水素気流中において、飽和ベンゼン蒸気と共にフェロセンを約1100℃で熱分解する方法（「応用物理」第54巻、第507~510ページ（1985年））、

（ロ）溶媒可溶性メソフェーズピッチとトリス（アセチルアセトナト）鉄（III）錯体とを、不活性ガス雰囲気下に400~1000℃で熱処理する方法（「学振第117委員会資料」（1993年））、（ハ）ポリスチレンを核とするシード重合により得られたポリアクリロニトリル系高分子微粒子と2種類の金属塩とを反応させて、2種類の金属が固定された高分子錯体微粒子を製造し、このものを400~1000℃で焼成する方法

（「ポリマー・プレプリント（Polymer Preprints）」第42巻、第3660~3662ページ（1993年））などが報告されている。これらの方法で得られた鉄-炭素複合材料は、鉄や酸化鉄の微粒子がカーボンマトリックス中に高分散したものである。しかしながら、これらの方法においては、原料の炭素/鉄比が大きいため、得られた複合材料中の鉄含有量が最大でも約15重量%と少なく、その結果複合材料の磁性も飽和磁化で最高23.0emuG/g程度であり、決して大きな値とはいえず、十分な機能が期待できないという問題がある。

【0006】さらに、上記（3）のフェロセン誘導体を直接熱分解する方法（特願平6-68020号）は、簡便であるが、フェロセンの配位子であるシクロペンタジエン環が炭素源であるために、原料の炭素/鉄モル比は1.0又はそれ以上と大きく、したがって、得られる複合材料中の鉄含有量は、50重量%以下であり、その結果、複合材料の飽和磁化も50emuG/g以下と小さい。

【0007】なお、鉄ペンタカルボニル単体の熱分解による鉄超微粒子の製造法は知られているが（「材料」第43巻、第1609~1614ページ（1994年））、この方法で得られたものは炭素で被覆されたものではなく、本発明に係る鉄-炭素複合強磁性微粒子とは異なる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような

(3)

特開平9-86915

3

率のもので、鉄含有量が多く、高い飽和磁化を有する鉄-炭素複合強磁性微粒子を、簡便なプロセスで効率よく製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、鉄カルボニル化合物は熱分解処理で、鉄の配位子であるカルボニルが一酸化炭素ガスとして飛散し生成する微粒子の炭素源として寄与しないために、原料としてこの鉄カルボニル化合物と有機物との混合物を用いることにより、炭素/鉄比を小さくすることができ、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、有機物と鉄カルボニル化合物との混合物を熱分解処理することを特徴とする鉄-炭素複合強磁性微粒子の製造方法を提供するものである。また、本発明は、上記有機物として有機低分子化合物を用いる鉄-炭素複合強磁性微粒子の製造方法、有機物と鉄カルボニル化合物とを、有機物の炭素/鉄モル比が0.01~1.0になるように混合したものを熱分解処理する鉄-炭素複合強磁性微粒子の製造方法、及び熱分解処理を減圧下又は不活性ガス存在下に500~2000℃の範囲の温度において行う鉄-炭素複合強磁性微粒子の製造方法を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明方法においては、原料として有機物と鉄カルボニル化合物との混合物が用いられる。ここで、鉄カルボニル化合物としては、例えばペンタカルボニル鉄(Ⅰ)、テトラカルボニルビス(シクロペンタジエニル)鉄(Ⅰ)、トリカルボニルシクロオクタテトラエン鉄(Ⅰ)、ドデカカルボニル鉄(Ⅰ)などを挙げることができる。これらの鉄カルボニル化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0012】一方、有機物については特に制限はないが、有機低分子化合物が好ましく、また分子中に窒素、酸素、リン、硫黄、ホウ素、セレンなどのヘテロ元素が含まれていてもよい。この有機物は、鉄カルボニル化合物と混合し、同時に気化、熱分解される必要があるため、併用する鉄カルボニル化合物と著しく沸点の異なるものは適さない。この有機物としては、例えば炭化水素化合物、塩化炭化水素化合物、含窒素有機化合物、含酸素有機化合物、含リン有機化合物、含硫黄有機化合物、含ホウ素有機化合物、含セレン有機化合物などを用いることができる。

【0013】炭化水素化合物としては、例えばペンタン、オクタン、ドデカン、ジメチルプロパン、ジメチルブタン、シクロヘキサン、シクロドデカン、アダマンタン、ノルボルナン、ベンゼン、トルエンなどが、塩化炭

4

化水素化合物としては、例えば塩化プロピルやクロロシクロヘキサンなどが挙げられる。含窒素有機化合物としては、例えばエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジプロピルアミン、n-ブチルアミン、エチレンジアミンなどの脂肪族アミン類などが挙げられる。

【0014】含酸素有機化合物としては、例えばエタノールやプロパノールなどの脂肪族アルコール類、シクロヘキサノールやシクロドデカノールなどの脂肪族環状アルコール類、アダマンタノールなどの架橋脂肪族アルコール類、フェノールやビスフェノールなどのフェノール類、脂肪族及び芳香族ケトン類、脂肪族及び芳香族アルデヒド類、脂肪族及び芳香族エステル類、脂肪族及び芳香族エーテル類、脂肪族カルボン酸類などが挙げられる。

【0015】含リン有機化合物としては、例えばトリメチルホスフィン、トリエチルホスフィンなどのアルキルホスフィン類などが挙げられる。含硫黄有機化合物としては、例えばエチルメルカプタンやプロピルメルカプタンなどのメルカプタン類、エチレンジオグリコール、1,2-プロパンジチオールなどのジチオール類、ジプロピルスルフィドなどのジアルキルスルフィド類、ジプロピルジスルフィドなどのジアルキルジスルフィド類、チオフェンなどのチオフェン類などが挙げられる。また、含ホウ素有機化合物としては、例えばトリエチルボラン、トリブチルボラン、クロロジエチルボランなどが、含セレン有機化合物としては、例えばジメチルセレナイドやジエチルセレナイドなどが挙げられる。本発明においては、これらの有機物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0016】本発明においては、まず、前記有機物と鉄カルボニル化合物とを、有機物中の炭素と鉄とのモル比が、好ましくは0.01~1.0、より好ましくは1~6の範囲になるよう混合して、原料を調製する。

【0017】次に、この原料混合物を減圧下又は不活性ガス存在下において、好ましくは500~2000℃の範囲の温度で熱分解処理する。この温度が前記範囲を逸脱すると、所望の性状を有する鉄-炭素複合強磁性微粒子が収率よく得られない。所望の性状を有する鉄-炭素複合強磁性微粒子を収率よく得るには、熱分解温度は特に800~1300℃の範囲が好ましい。

【0018】この熱分解処理を減圧下で行う場合は、圧力は1~50,000Paの範囲が好ましく、特に10~5,000Paの範囲が好ましい。一方、不活性ガス存在下で行う場合は、アルゴンや窒素などの不活性ガスを、好ましくは5~1,000cm³/分、より好ましくは10~300cm³/分の速度で反応系に流通させるのが有利である。熱分解時間は、原料の種類や熱分解温度などにより左右され、一概に定めることはできないが、通常は30~120分間程度で十分である。

【0019】このようにして得られた鉄-炭素複合強磁

(4)

特開平9-86915

5

性微粒子は、鉄粒子の表面が炭素質により被覆された構造を有している。該鉄粒子は、粉末X線回折及び透過型電子顕微鏡観察により、粒径が数〜数10 nm程度の α -鉄であることが確認された。

【0020】本発明方法においては、鉄カルボニル化合物を原料として用いることにより、鉄の配位子であるカルボニルが、フェロセンのシクロペンタジエニル環と異なり、熱分解処理で一酸化炭素ガスとして飛散し、生成する複合微粒子中の炭素源として寄与しないため、有機物と鉄カルボニル化合物とのモル比を適当に調節することによって、複合微粒子中に含まれる鉄粒子の割合を50重量%以上と高くすることができ、その結果飽和磁化を向上させることが可能である。

【0021】

【発明の効果】本発明によると、炭素質によって表面が被覆された強磁性鉄微粒子（鉄-炭素複合強磁性微粒子）を、簡便な操作によって効率よく製造することができる。この複合強磁性微粒子は、耐酸化性に優れた強磁性鉄微粒子として各種用途に有用であるのみならず、導電性材料、触媒材料、磁性流体や電気粘性流体の材料などとしても応用が期待できる。

【0022】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0023】実施例1

鉄ペンタカルボニル4 mmol (0.783 g) とジ・n-プロピルアミン2 mmol (0.202 g) を混合し〔炭素/鉄=6/4 (モル比)〕、石英製の反応管の左端に入れ、液体窒素で冷却した。約3時間系内を真空排気後、同反応管の右側を900℃に加熱し、反応温度に達したのち、左端の原料混合物を加熱蒸発させ蒸気を右側の加熱部に導いた。900℃で45分反応した後、同温度で30分排気後冷却し、反応管の内壁に付着した生成物0.1595 gを得た。得られた鉄-炭素複合強磁性微粒子の収率、磁気測定から求めた室温15 kGでの飽和磁化、元素分析の炭素・窒素・水素などの含有量から求めた鉄の含量、粉末X線から求めた α -鉄(2 θ *)

6

* = 45°) の結晶子の大きさ(L)及び熱分解温度をそれぞれ表2に示す。また、原料の使用条件を表1に示す。なお、炭素/鉄モル比における炭素はジ・n-プロピルアミンの炭素である。また、複合微粒子の収率は、鉄ペンタカルボニルとジ・n-プロピルアミンとの合計量に対する重量%である。

【0024】実施例2〜4

実施例1において、ジ・n-プロピルアミンの代わりにシクロヘキサン、ジエチルアミン及びジ・n-ブチルアミン2 mmol をそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様にして実施した。原料の使用条件を表1に、得られた鉄-炭素複合強磁性微粒子の収率、飽和磁化、鉄の含量、結晶子の大きさ及び熱分解温度を表2に示す。

【0025】実施例5、6

実施例1において、ジ・n-プロピルアミンの使用量をそれぞれ1 mmol 及び4 mmol に変えた以外は、実施例1と同様にして実施した。原料の使用条件を表1に、得られた鉄-炭素複合強磁性微粒子の収率、飽和磁化、鉄の含量、結晶子の大きさ及び熱分解温度を表2に示す。

【0026】実施例7〜9

実施例1において、熱分解温度をそれぞれ800℃、950℃及び1000℃に変えた以外は、実施例1と同様にして実施した。原料の使用条件を表1に、得られた鉄-炭素複合強磁性微粒子の収率、飽和磁化、鉄の含量、結晶子の大きさ及び熱分解温度を表2に示す。

【0027】比較例

実施例1において、鉄ペンタカルボニルとジ・n-プロピルアミンの代わりにフェロセン5.4 mmol (1 g) を用いた以外は、実施例1と同様にして実施した。原料の使用条件を表1に、得られた鉄-炭素複合強磁性微粒子の飽和磁化、鉄の含量、結晶子の大きさ及び熱分解温度を表2に示す。表2から分かるように、飽和磁化は47.7 emuG/gで、実施例の値の半分以下であり、また鉄の結晶子の大きさは19.68 nmで、実施例の値の倍以上であった。

【0028】

【表1】

	原 料		炭素/鉄 モル比
	種 類	使用量 (mmol)	
実施例1	Fe(CO) ₅ /ジ・n-プロピルアミン	4/2	8
実施例2	Fe(CO) ₅ /シクロヘキサン	4/2	8
実施例3	Fe(CO) ₅ /ジエチルアミン	4/2	2
実施例4	Fe(CO) ₅ /ジ・n-ブチルアミン	4/2	4
実施例5	Fe(CO) ₅ /ジ・n-プロピルアミン	4/1	1.5
実施例6	Fe(CO) ₅ /ジ・n-プロピルアミン	4/4	6
実施例7	Fe(CO) ₅ /ジ・n-プロピルアミン	4/2	8
実施例8	Fe(CO) ₅ /ジ・n-プロピルアミン	4/2	3
実施例9	Fe(CO) ₅ /ジ・n-プロピルアミン	4/2	3
比較例	フェロセン	5.4	10

(5)

特開平9-86915

7

8

【0029】

* * 【表2】

	熱分解 溫度 (℃)	炭 或 複 合 炭 粒 子			
		収 率 (重量%)	飽和磁化 (emu/g)	鉄 含 量 (重量%)	結晶子[L] (nm)
実施例1	900	16.19	103	86.95	6.211
実施例2	900	20.19	79.5	72.28	5.082
実施例3	900	17.22	96.9	86.70	8.149
実施例4	900	21.63	93.6	61.60	7.163
実施例5	900	15.56	102	95.10	8.487
実施例6	900	16.60	110	62.79	8.759
実施例7	800	7.78	87.2	96.20	5.911
実施例8	950	18.96	89.2	74.28	7.627
実施例9	1000	18.21	102	77.31	8.155
比較例	900	-	47.7	82.50	19.88